

Sulfur Dioxide Diffusion and Mass Transfer Process on Modified Activated Carbon Fixed Bed

Yi Liu

School of Energy & Power Engineering, Yangzhou University, Yangzhou, China

Email: liuyi@yzu.edu.cn

Abstract: The diffusion and mass transfer process of SO₂ on modified activated carbon fixed bed is analyzed. Mathematics model of SO₂ effective mass transfer velocity on fixed bed is established. Inner diffusivity and inner surface availability coefficient of different activated carbons are measured according to experiments on the basis of the micro-pore dynamics theory. Results show that the inner surface availability coefficient of activated carbon modified by H₂O₂ can reach 28.1% that proved to be a good material reserved for the use of desulfurization.

Keywords: modified activated carbon; effective mass transfer velocity; Inner diffusivity; desulfurization from flue gas

改性活性炭固定床中的二氧化硫扩散传质过程

刘 义*

扬州大学能源与动力工程学院, 扬州, 中国,

l.liuyi@yzu.edu.cn

摘 要: 采用不同方法对活性炭进行改性, 对固定床中 SO₂ 在改性活性炭中的扩散传质过程进行了分析, 建立了固定床 SO₂ 有效传质速率数学模型, 并对不同类型改性活性炭的 SO₂ 粒内扩散系数和内表面利用率进行了测定, 计算结果表明 H₂O₂ 改性后活性炭内表面利用率达到 28.2%, 是一种性能优良的脱硫专用活性炭。

关键词: 改性活性炭; 有效传质速率; 粒内扩散系数; 烟气脱硫

1 引言

活性炭法烟气脱硫是一种以多孔材料的吸附动力学原理为依据的烟气脱硫方法。因其具有脱硫效率高、运行费用低、再生副反应少、二次产物价值高等诸方面的优点, 已被广泛应用。近年来, Tamura^[1]、Lizzio^[2]、Rubio^[3]、Zawadzki^[4-5] 等人分别从不同角度对活性炭脱硫的微观机理进行了研究。理论基础的建立促使 SO₂ 在活性炭颗粒内传质过程的研究工作可以开展起来, 而传质特性的确定又为活性炭合理改性提供了分析的依据。本文以微孔扩散动力学理论为基础建立了活性炭对 SO₂ 动态传质过程的数学模型, 并采用 3 种改性活性炭, 对其进行了传质过程的分析研究。

2 固定床有效传质速率测定实验

固定床气体吸附传质过程是一个动态传质过程,

基金项目: 江苏省高校自然科学基金基础研究面上项目 (07KJD610252)

由于受到进气流量的制约, 吸附质可划分为不足量和足量 2 个阶段。在 SO₂ 体积分数为常数的情况下, 在床层未穿透之前的传质速率应为常数, 而在床层穿透之后, 传质速率应满足 Bangham 吸附速率方程^[6], 经整理后对 t 求导, 即得出传质速率对于时间的数学表达式。因此可以用分段函数 (1) 来描述固定床中 SO₂ 的实际传质速率, 或可称之为有效传质速率。

$$\begin{cases} \frac{d\Gamma_{ef}}{dt} = \frac{\varphi_0 q_v M}{V_m}, & t \leq t_{ct}; \\ \frac{d\Gamma_{ef}}{dt} = k\Gamma_{\infty} (t + t_{delay})^{-m} e^{\frac{k(t+t_{delay})^{1-m}}{1-m}}, & t > t_{ct}, \end{cases} \quad (1)$$

式中 $\frac{d\Gamma_{ef}}{dt}$ 为有效传质速率 ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$); Γ_{∞} 为系统

达到平衡时的吸附量 ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$); t_{delay} 为因不足量吸附引起的延迟时间 (s); t_{ct} 为穿透时间 (s); φ_0 为固

定床进口 SO_2 的体积分数 (%)； q_V 为模拟烟气流量 ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)； V_m 为理想气体常数 ($22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)； M 为 SO_2 分子的摩尔质量 ($0.064 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)； m , k 为常数。

设 $t' = t + t_{\text{delay}} + t_{\text{ct}}$ ，将式 (1) 整理后在 (t_{ct}, t') 区间内积分，然后对左右两边取自然对数，可得到：

$$\ln \left(\ln \frac{\Gamma_{\infty} - \Gamma_{\text{dyl}}}{\Gamma_{\infty} - \Gamma_{t'}} \right) = (1-m) \ln(t' - t_{\text{ct}}) + \ln k - \ln(1-m) \quad (2)$$

式中 Γ_{dyl} 为动态吸附 t_{ct} 时刻的吸附容量 (kg)； $\Gamma_{t'}$ 为 $t + t_{\text{delay}} + t_{\text{ct}}$ 时刻的吸附容量 (kg)。

式 (2) 建立了等号左边项与时间的线性关系，

$$\text{设: } x = \ln(t' - t_{\text{ct}}), \quad y = \ln \left(\ln \frac{\Gamma_{\infty} - \Gamma_{\text{dyl}}}{\Gamma_{\infty} - \Gamma_{t'}} \right), \quad \text{可}$$

将式 (2) 简化为：

$$y = (1-m)x + \ln \frac{k}{1-m} \quad (3)$$

式 (3) 中 x 和 y 可由实验确定，根据式 (3) 作图，可回归出一条近似的直线，该直线的斜率即为 $(1-m)$ ，而截距为 $\ln \frac{k}{1-m}$ ，然后即可通过解二元方程得到常数 m 和 k 的值。但是，式 (3) 中的左右两边均含有常数 t_{delay} ，因而应采用迭代的方法对 m 、 k 和 t_{delay} 这 3 个常数进行求取，本文采用计算机编程求解。

为求取常数 m 、 k 和 t_{delay} ，本文模拟实际烟气成分，在固定床活性炭脱硫实验台进行了实验研究。实验采用 QGS-08 型红外线烟气分析仪和德国 MSI 烟气分析仪实时监测床层进口和出口的 SO_2 体积分数，从而计算穿透时间和吸附容量。实验选取时间步长为 20s，并以 $\Delta \Gamma / \Delta t$ 近似作为瞬时传质速率。采用 MHY30 型活性炭，温度为 80°C ，床层高度 400 mm，空截面速度为 0.35 s^{-1} 、 0.71 s^{-1} 和 1.42 s^{-1} ， SO_2 体积分数为 2×10^{-3} 、 4×10^{-3} 、 6×10^{-3} 和 8×10^{-3} ，水蒸气体积分数为 10%。

由于实验条件已涵盖了实际工业应用中烟气流速和 SO_2 体积分数的参数选取范围，因而可以认为实际常数在计算结果的范围内选取，其中 $m=0.32 \sim 0.67$ ， $k=0.40 \sim 0.60$ ，而延迟时间可以由 (4) 式计算得出：

$$t_{\text{delay}} = t_{\text{ct}} - \left[\frac{1-m}{k} \ln \frac{V_m \Gamma_{\infty}}{V_m \Gamma_{\infty} - c_0 q_V M t_{\text{ct}}} \right] \frac{1}{1-m} \quad (4)$$

3 不同改性活性炭 SO_2 粒内扩散系数的实验测定

本文采用三种方法对 MHY30 型活性炭进行改性^[7]。

为获取最佳吸附性能，将活性炭在 N_2 保护下，以 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 分别升温至 700°C 的活化温度，然后通入水蒸气 2 小时，再在 N_2 保护下冷却至室温，样品记为 AC_0 。

将活性炭放入 0.1 mol/L 的 HNO_3 溶液中，加热至 60°C 下并搅拌 1h，冷却后过滤，水冲洗至 PH 为 7，在 280°C 下干燥至恒量。改性样品记为 AC_1 。

将活性炭放入 0.1 mol/L 的 H_2O_2 水溶液中，加热至 60°C 下搅拌 1h，用去离子水反复冲洗至 PH 值为 7，在真空干燥箱内 120°C 下干燥至恒量。改性样品记为 AC_2 。

在 SO_2 及其他物质向活性炭传质的过程中，最主要的阻力应为粒内扩散阻力，因而微孔扩散应是传质过程的控制步骤^[8]。

根据微孔扩散传质微分方程及其边界条件^[9]，可以求解出粒内扩散系数的计算式：

$$D_c \cong \frac{\pi}{t} \left(\frac{\Gamma_t V_p}{\Gamma_{\infty} A_e} \right)^2 \quad (5)$$

式中 A_e 为晶粒外表面积， m^2 ； V_p 为晶粒体积， m^3 。

用精密电子秤称量每种活性炭材料 10.0g，考虑到实际工艺中多采用水洗脱附的方法，吸附过程中活性炭会预吸附部分水蒸气，因此本文对湿态情况下的 D_c 进行实验测定。通过配比的方法，使腔体中的水蒸气和 SO_2 含量达到实验所需的体积分数，使活性炭预吸附水蒸气，得到湿态下的活性炭质量 m_{ac} 。实验进行到 t 时刻后，将活性炭从腔体中取出并重新称重，求出此时刻活性炭的 SO_2 吸附量 Γ_t 。然后将其放回腔体继续吸附足够长的时间后取出称重，求出此时刻的 SO_2 吸附量，并认为此吸附量即为该 SO_2 体积分数下的平衡吸附量 Γ_{∞} 。其中时间 t 的取值要合适，使之既不可太小，以免造成较大的实验误差；也不能太大而使 $\Gamma_t / \Gamma_{\infty} \geq 0.3$ ，本文中取 $t=600\text{s}$ 。

在实验中， SO_2 体积分数 $V_{\text{SO}_2} = 2.0 \times 10^{-3}$ ，水蒸气体积分数 $V_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1$ 。实验结果见表 1。

Table 1. Inner diffusivity of different kinds of modified activated carbon

表 1. 不同类型改性活性炭粒内扩散系数的测定

参数	AC ₀	AC ₁	AC ₂
m_{ac}/g	10.81	10.87	10.97
Γ_i/mg	2.10	2.17	2.26
Γ_∞/mg	48.7	46.7	50.2
$D_c(\times 10^{-12})/(m^2 \cdot s^{-1})$	2.43	2.82	2.65

由表 1 可以看出, 在 HNO_3 改性和 H_2O_2 改性两种情况下, SO_2 的动态吸附量 Γ_i 均比仅用水蒸气活化的活性炭有所提高。说明两种改性方法均有助于提高活性炭对 SO_2 的动态吸附容量。

HNO_3 改性活性炭的内扩散系数 D_c 高于未改性前, 而平衡吸附量 Γ_∞ 低于未改性之前, 这是由于 HNO_3 改性会产生孔宽较大的狭缝状孔, 内扩散速率较大, 但由于狭缝状孔对吸附反应空间所需的反应构型容纳性较差, 随着反应的进行, 扩散阻力迅速增加, 平衡吸附性能反而较低。

H_2O_2 改性活性炭内扩散系数 D_c 和平衡吸附量 Γ_∞ 均高于未改性前, 这是因为 H_2O_2 改性产生较为均匀的网状孔隙, 能较好地适合反应构型临界尺寸, 虽然 D_c 略小于 HNO_3 改性, 但对吸附过程体现出较好的可持续性。

4 改性活性炭内表面利用率的计算

为了研究粒内扩散作用对整个扩散过程的影响程度, 一般采用内表面利用率 (η) 的概念来反映吸附剂内表面积利用的程度, 内表面利用率的定义为:

$$\eta = \frac{r_p}{r_s} \quad (6)$$

式中 r_p 为颗粒中的实际反应速率 [$kg \cdot (mol \cdot s)^{-1}$]; r_s 为消除粒内扩散影响后颗粒中的反应速率 [$kg \cdot (mol \cdot s)^{-1}$]。

Thiele、Zeldowitsch 等人通过求解催化剂颗粒内部的反应动力学方程, 得出在简单不可逆表面反应中反应速率的计算式^[9], 从而得出球形催化剂的内表面利用率计算式为:

$$\eta = \frac{3}{\phi_s} \left(\frac{1}{th\phi_s} - \frac{1}{\phi_s} \right) \quad (7)$$

式中 ϕ_s 为催化剂的 Thiele 模数。

在活性炭脱硫技术中, 总反应为非基元反应, 又可分为若干个基元反应, 其中控制步骤为二级反应, 对于无定形催化剂, 采用当量半径代替球半径, 从而整理出:

$$\phi_s \approx \frac{3V_p}{\phi A_e} \sqrt{\frac{r_p}{MD_c}} \quad (8)$$

式中 ϕ 为无定形催化剂的有效表面积系数, 取 0.91^[10]。

不同活性炭的内表面利用率计算结果见表 2。

Table 2. Thiele number and inner surface utility rate of different kinds of modified activated carbon

表 2. 不同类型改性活性炭的 Thiele 模数 ϕ_s 和内表面利用率 η

参数	AC ₀	AC ₁	AC ₂
ϕ_s	11.1	10.3	10.6
η	0.251	0.262	0.282

由表 2 可以看出, 在活性炭的活性位中, 只有少部分会成为有效的反应部位, 在化学吸附过程中, 内表面积是不能充分利用的。这种活性位失效的现象主要由两方面因素引起: 一是受到吸附反应空间体系的制约, 二则是由粒内扩散的阻力引起。从传质的角度分析, 粒内扩散的阻力使活性位处的有效浓度远远低于不含粒内扩散的场合, 并使大量反应物不能到达活性位, 这使处于吸附剂颗粒深层的活性位无法成为有效吸附位, 只有距离外表面较近的少数活性位可以被利用。由于 H_2O_2 改性活性炭具有合适的孔径分布, 合理的表面官能团分布和良好的催化氧化效应, 内表面利用率达到 28.2%, 具有良好的脱硫性能。

5 结语

(1) 建立了脱硫用活性炭对 SO_2 动态传质过程的数学模型, 为此技术工业应用的参数计算提供了依据。

(2) HNO_3 改性和 H_2O_2 改性两种活性炭的吸附性能均比化学改性前有所提高, 其中 H_2O_2 改性活性炭的 SO_2 粒内扩散系数达到 28.2%, 是一种性能优越的脱硫专用活性炭。

References(参考文献)

- [1] Mochida I, Korai Y, Shiraham A M et al. Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibres[J]. Carbon, 2000,38:227-239.
- [2] Lizzio A A, Debbar J A. Mechanism of SO_2 removal by carbon[J]. Energy & Fuels, 1997,11(2):284-291.
- [3] Rubbio B, Izquierdo M T. Low cost adsorbents for low temperature cleaning of flue gases[J]. Fuel, 1998,77(6): 631-637.
- [4] Zawadzki J. Infrared studies of SO_2 on carbon: I. Interaction of SO_2 with carbon films[J]. Carbon, 1987, 25(3):431-436.
- [5] Zawadzki J. Infrared studies of SO_2 on carbon: II. The SO_2 species adsorbed on carbon films[J]. Carbon, 1987,

- 25(4):495-502.
- [6] Vivekanand G, Ritesh A, Nishith V. Removal of SO₂ by activated carbon fibers in the presence of O₂ and H₂O[J]. Carbon, 2006,44(1): 46-60.
 - [7] Nilgün K, İlkün O, Reha Y, et al. Sulfur dioxide adsorption by activated carbons having different textural and chemical properties [J]. Fuel, 2008, 26 (6): 1-9.
 - [8] Paolo D. Flue gas desulphurization by activated carbon fibers obtained from polyacrylonitrile by-product[J]. Carbon, 2003,41(2): 277-284.
 - [9] Mangun C L, Dwbbbar J A, Economy J. Adsorption of sulfur dioxide on ammonia-treated activated carbon fibers[J]. Carbon, 2001, 39:1689-1696.
 - [10] Debbar J A, Lizzio A A. Adsorption of SO₂ on bituminous coal char and activated carbon fiber[J]. Energy & Fuel, 1997,11(2):267-271.